

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年12月6日 (06.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/92151 A1

(51) 国際特許分類:
4/96, 4/92, C09C 1/48, 1/56

C01B 31/04, H01M

(74) 代理人: 弁理士 大家邦久, 外(OHIE, Kunihisa et al.); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04557

(22) 国際出願日: 2001年5月30日 (30.05.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-161973 2000年5月31日 (31.05.2000) JP
特願2000-174982 2000年6月12日 (12.06.2000) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門1丁目13番9号
Tokyo (JP).

(72) 発明者: 増子 努 (MASUKO, Tsutomu). 南波洋一
(NANBA, Yoichi); 〒398-0002 長野県大町市大字大町
6850番地 昭和電工株式会社 大町生産・技術統括部
内 Nagano (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE FINE CARBON COMPOSITE, CATALYST FOR SOLID POLYMER FUEL CELL AND FUEL BATTERY

(54) 発明の名称: 導電性微細炭素複合粉、固体高分子型燃料電池用触媒及び燃料電池

(57) Abstract: (1) A carbon powder which contains boron in an amount of 0.1 to 5 wt %, has a primary particle size of 100 μ m or less, has a X-ray crystallite interplanar spacing C_0 less than 0.680 nm, preferably of 0.6730 nm or less, and exhibits a volume resistivity of 0.1 Ω cm or less in a pressurized state of a pressure of 2 Mpa; (2) a method for producing the carbon powder; (3) an electrically conductive carbon composite powder for use as a carrier in a catalyst which comprises the carbon powder and, incorporated therein, a fibrous carbon, particularly a carbon fiber by vapor phase growth; (4) a catalyst for a solid polymer type fuel battery which uses platinum or a platinum alloy and one of the carbon powder and the electrically conductive carbon composite powder; (5) a solid polymer type fuel battery cell using the catalyst as an anode catalyst layer and/or a cathode catalyst layer; and (6) a solid polymer type fuel battery using the fuel battery cell. The use of the above carbon powder containing boron or the electrically conductive carbon composite powder allows the manufacture of a solid polymer type fuel battery exhibiting high performance and being improved in power generating efficiency and durability.

[続葉有]

WO 01/92151 A1



(57) 要約:

本発明は、(1) 一次粒径100nm以下で、X線結晶子面間隔C₀が0.680nm未満、好ましくは0.6730nm以下で、圧力2MPaの加圧状態のときに、 $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積比抵抗を示す、ホウ素を0.1-5重量%含有する炭素粉、(2) その炭素粉の製造方法、(3) 前記炭素粉に繊維状炭素、特に気相成長炭素繊維を混合してなる触媒担持用導電性炭素複合粉、(4) 白金または白金合金と、前記炭素粉または前記導電性炭素複合粉とを用いた固体高分子型燃料電池用触媒、(5) その触媒をアノード触媒層及び／またはカソード触媒層として用いた固体高分子型燃料電池セル、(6) その燃料電池セルを用いた固体高分子型燃料電池、に関する。

本発明のホウ素含有炭素粉あるいは導電性炭素複合粉を使用することにより、高性能で、発電効率、耐久性の向上した固体高分子型燃料電池が得られる。

明細書

導電性微細炭素複合粉、固体高分子型燃料電池用触媒及び燃料電池

5 技術分野

本発明は導電性微細炭素複合粉に関する。さらに詳しく言えば、導電材料として、特にリチウム (Li) 電池、電気二重層コンデンサ等の電極材、燃料電池等の触媒担持用に有用な微細炭素複合粉、その製造方法、その炭素複合粉を使用した固体高分子型燃料電池用触媒、その触媒を用いた固体高分子型燃料電池セル及び電池に関する。

背景技術

近年、Li 電池、電気二重層コンデンサ、燃料電池等に炭素粉末材料が多々使用されるようになっている。その中でも、カーボンブラックに代表される微細な炭素粉は従来の導電性付与材 (例えば樹脂への添加)、摺動材に加えて、これら電池の電極材料、もしくは添加剤、触媒担持用担体として広く使用されている。

Li 電池においては、例えば負極の主材で黒鉛粉の粒子間の導電性を維持する為の添加材に使用されている。あるいは、燃料電池においては、白金を担持した状態でカーボン基材に塗布され、アノード極、カソード極等への電極触媒として使用されている。また、電気二重層コンデンサにおいては、電極の主材である活性炭粉の粒子間の導電性維持のための添加材として使用されている。これらは、通常のコークス等の粉碎による μm オーダーの炭素粉より小さい、いわゆるサブミクロンオーダーの炭素粉であり、微粉であることによりそれより大きい数〜数十 μm の粒子の粒子間の導電性を向上させる導電材として有用である。

このような微細な炭素粉末は、通常の黒鉛粉並に、電極では導電性が良いこと、また電池では、炭素質部材が酸に腐食されにくいこと等の電氣的、化学的な特性が求められている。

カーボンブラックは、これら特性をある程度具備した材料として、広範囲
5 に使用されている。一般に通常のコークスを原料とした炭素では、例えば高温加熱により黒鉛化することにより化学的に安定化し、耐食性を改良しようとする試みがなされてきている。しかしながらカーボンブラックは、難黒鉛化性の材料であり、単なる加熱により黒鉛化することは難しかった。

このため、例えば特開昭62-246813号には、カーボンブラックにホウ酸を
10 添加してスラリーとし、1000～2000℃の温度で加熱することにより、黒鉛化を示す指標としての炭素結晶の面間隔 d_{002} が3.41 Å (0.341 nm) まで低下し黒鉛化したことが示されている。しかし、本発明者らの研究によると、カーボンブラックでは d_{002} は完全な黒鉛としての理論値3.354 Åよりもはるかに大きな値である3.40 Å以下には下がらず、また、単に黒鉛化のための加熱だけでは導電性はかならずしも求められるほどの向上をしなかった。
15

従って、本発明の第1の課題は化学的耐食性及び導電性の向上した結晶性に優れた黒鉛化微細炭素粉を開発し、この炭素粉を用いて高性能の固体高分子型燃料電池用触媒、及びその触媒を用いた固体高分子型燃料電池電池を提供することにある。

20 さらに、自動車用等内燃機関の排ガスによる環境汚染問題から、近年電気自動車（EV）が代替手段として開発されているが、その動力源として燃料電池に期待が高まっており、高性能、小型化の燃料電池が求められている。

燃料電池には、使用する電解液の種類により、アルカリ型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体高分子型等の種々のタイプの燃料電池があり、より低温で稼働でき、扱い易く、かつ出力密度の高い固体高分子型燃料電池が電気自動車（EV）用の動力源として注目を集めている。
25

固体高分子型燃料電池に用いられる単セルの一例の断面構造を図2に示す。基本的な単セル構造は、中央に適度な水分を含むイオン交換膜14を挟んで、アノード触媒層13とカソード触媒層15からなる電極から構成されている。アノード触媒層13及びカソード触媒層15は、通常いずれも白金または白金合金の粉末を担持したカーボン粉末をペースト状にしてシートに塗布したものが用いられている。カーボン粉末としては、導電性があれば特にその種類については制限されないが、触媒を担持するに十分な比表面積を有するものが好ましく、カーボンブラックが一般的に用いられる。

アノード触媒層13及びカソード触媒層15の各々の外側には、反応時に発生する水およびガスを通過させるための導電性の多孔質アノードガス拡散シート12、多孔質カソードガス拡散シート16が設置され、最も外側にカーボン製の溝付セパレータ板11にて反応ガス流路が設けられて単セルが構成される。このような単セルを多数（数百セル）積層して高出力の電池が構成されるものである。

燃料電池の反応は前記触媒層上で起こるため、どのようにして触媒を有効利用するかが、燃料電池のエネルギー量を左右する最大の要因である。この白金触媒の利用効率を最大にするためには、担体となるカーボンの特性、例えば導電性、白金の密着性（担持性）、あるいは電解液（イオン）に対する耐食性、熱伝導性等が大きく影響する。

また、セルの構成要素としての密着性、例えばイオン交換膜及びガス拡散シートとの面圧が長期に亘り維持される必要がある。

数百セルの単セルを積層し全体を所定の締め圧で締め上げられた構造からなる燃料電池を長期に亘り運転するとセパレータ板、ガス拡散シート等がクリープ（厚さが薄くなる現象）するが、このクリープ量は単セル当たりでは微少量であるが、数百セル全体では相当なものになる。

結果として現在使用されているカーボンブラック単体での担持体は電池の

高性能化のための電気伝導性が不足しているばかりでなく、長期運転すると各パーツ間の面圧が下がり、各パーツ間の接触抵抗が増え電池の内部抵抗が増大し、電池性能が低下する不具合を生じている。具体的には、数1000時間を超える耐久試験で、出力が7～8割まで低下してしまうことが往々にして見られる。

従って、本発明の第2の課題は、従来の触媒担体であるカーボン単体での長時間使用時の耐久性の劣化を補う触媒担体を開発し、より大きな最高出力を出せる触媒担体、それを使用した触媒及び電池を提供することにある。

10 発明の概要

前記課題に鑑み本発明者らが鋭意検討した結果、従来黒鉛化しにくいとされていたカーボンブラックを用いて、X線面間隔 C_0 値（すなわち d_{002} の2倍値）が0.680nm未満（すなわち d_{002} が3.40Å未満）の黒鉛化したサブミクロンの微細粉末状炭素粉が得られることを見出し、さらにこれを燃料電池用触媒担体として使用することにより高性能の燃料電池を得ることに成功した。

また、本発明者らは、触媒担持用として現用の炭素粉（カーボンブラック）に繊維状炭素、特に気相成長炭素繊維を混合してなる触媒担持用導電性炭素複合粉を触媒担持用の材料として使用することにより、より高出力かつ高耐久性能を持った触媒電極が得られることを見出した。

すなわち、本発明は下記の炭素粉、その製造方法、繊維状炭素を含む触媒担持用導電性炭素複合粉、固体高分子型燃料電池用触媒、固体高分子型燃料電池セル、及び固体高分子型燃料電池に関するものである。

1. 一次粒径100nm以下でX線結晶子面間隔 C_0 が0.680nm未満の炭素粉。

2. 一次粒径100nm以下でX線結晶子面間隔 C_0 が0.6730nm以下であ

- る前項 1 に記載の炭素粉。
3. 炭素粉がカーボンブラックである前項 1 または 2 に記載の炭素粉。
4. 圧力 2 MP a の加圧状態のときに $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積比抵抗を示す前項 1 乃至 3 のいずれかひとつに記載の炭素粉。
- 5 5. ホウ素含有量が 0.001 ~ 5 質量% である前項 1 乃至 4 のいずれかに記載の炭素粉。
6. ホウ素含有量が 0.1 ~ 5 質量% である前項 5 に記載の炭素粉。
7. カーボンブラックに炭化ホウ素 (B_4C) をホウ素量で 0.01 ~ 7 質量% 添加し、非酸化性雰囲気中で 2500℃ 以上で熱処理することを特徴とする前項 1
- 10 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉の製造方法。
8. 炭化ホウ素 (B_4C) をホウ素量で 0.5 ~ 7 質量% 添加する前項 7 記載の炭素粉の製造方法。
9. カーボンブラックが、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックからなる群から選ばれた少なくとも
- 15 一種である前項 7 または 8 に記載の炭素粉の製造方法。
10. 前項 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉に繊維状炭素を混合したことを特徴とする触媒担持用導電性炭素複合粉。
11. 繊維状炭素が、気相成長炭素繊維である前項 10 記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。
- 20 12. 炭素粉に気相成長炭素繊維を 1 ~ 7 質量% 混合してなる前項 11 記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。
13. 炭素粉が、2500℃ 以上の温度で熱処理されたものである前項 10 乃至 12 のいずれかひとつに記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。
14. 気相成長炭素繊維が、2500℃ 以上の温度で黒鉛化処理されたものであ
- 25 り、該繊維中のホウ素含有量が 0.001 ~ 5 質量% である前項 11 乃至 13 のいずれかひとつに記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

- 1 5. 気相成長炭素繊維中のホウ素含有量が0.1～5質量%である前項 1 4
に記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。
- 1 6. 白金または白金合金と触媒担持用として前項 1 乃至 6 のいずれかひと
つに記載の炭素粉を主原料として用いた固体高分子型燃料電池用触媒。
- 5 1 7. 白金または白金合金と触媒担持用として前項 1 0 乃至 1 5 のいずれか
ひとつに記載の炭素複合粉を主原料として用いた固体高分子型燃料電池用触
媒。
- 1 8. 前項 1 6 または 1 7 に記載の触媒をアノード触媒層及び／または
はカソード触媒層として使用した固体高分子型燃料電池セル。
- 10 1 9. 前項 1 8 に記載の固体高分子型燃料電池セルを少なくとも 2 つ以上積
層させた固体高分子型燃料電池。
- 2 0. 前項 1 6 または 1 7 に記載の触媒をアノード及び／またはカソード電
極に用いた固体高分子型燃料電池。

15 図面の簡単な説明

図 1 (A) は、本発明の炭素粉の体積比抵抗測定用セルの縦断面略図であ
る。

図 1 (B) は、本発明の炭素粉の体積比抵抗測定用セルの平面略図である。

- 図 2 は、本発明による複合粉を触媒層に使用した固体高分子型燃料電池の
20 単セルの基本構成を示す断面図である。

発明の詳細な説明

- 先ず、本発明の第 1 群である結晶性にすぐれた黒鉛化微細炭素粉、その製
造方法、その炭素粉を用いた触媒担持用導電性炭素複合粉、固体高分子型燃
25 料電池用触媒、固体高分子型燃料電池セル、及び固体高分子型燃料電池につ
いて詳細に説明する。

本発明の炭素粉を得るのに用いる原料は、カーボンブラックと呼ばれる無定型炭素質からなるサブミクロンの微粒子である。このカーボンブラックの製法としては、クレオソート油等の芳香族炭化水素油を不完全燃焼させたオイルファーネスブラック（商品名：ケッチェンブラック、バルカン等）、アセチレンを原料にして完全燃焼法で得られるアセチレンブラック（商品名：デンカブラック等）、天然ガスを原料にして完全燃焼法で得られるサーマルブラック、天然ガスを原料にして不完全燃焼法で得られるチャンネルブラック等があり、いずれも使用できる。

これらの中でもオイルファーネスブラック、アセチレンブラックが好ましい。

この理由は、カーボンブラックの導電材としての性能を決定する1つの重要な因子である、ストラクチャーと呼ばれる一次粒子の連鎖構造（凝集構造）にある。これは、カーボンブラックの構造が一般的に、微球状の一次粒子が集まり不規則な鎖状に枝分かれした凝集構造であり、この一次粒子の個数が多く、つながりが枝分かれして複雑なもの（ハイストラクチャー状態）のもの程、導電性付与効果が高く、オイルファーネスブラック、アセチレンブラックでこのハイストラクチャー状態のものが得られ易いためである。

本発明の炭素粉は、ホウ素を含むことが好ましい。ホウ素を含有する炭素粉は例えばカーボンブラックと炭化ホウ素（ B_4C ）、酸化ホウ素、窒化ホウ素等のホウ素化合物と混合した状態で、非酸化性雰囲気にて2500℃以上に熱処理を行うことにより製造することが出来る。

これらのうち、文献には記載のない好ましい方法であるカーボンブラックを炭化ホウ素（ B_4C ）と混合し、高温加熱する方法について説明する。

炭化ホウ素を、粒径40 μm 以下に粉碎しカーボンブラックと混合する。

炭化ホウ素の平均粒径としては、20 μm 以下が好ましい。これより大きいと添加効果が小さくなり、歩留まりも悪くなり、生産性が落ちる。

粉碎機としては、市販の一般的な衝撃タイプの粉碎機（例えば、ローラーミル、ボールミル、パルペライザー等）が使用できる。なお、炭化ホウ素は、粉碎しにくいのでカーボンブラックとの混合前に、事前に粉碎しておくことが好ましい。

- 5 炭化ホウ素の添加量は、ホウ素換算値で0.01～7質量%、好ましくは0.5～7質量%の範囲が適当である。この範囲より少ないと黒鉛化が進行しにくく、7質量%を超える量を添加してもそれ以上の黒鉛化進行効果は見られない。この範囲で添加されたホウ素は、結果的に炭素粉中に0.001～5質量%、好ましくは0.1～5質量%存在することにより黒鉛化の効果が現れる。
- 10 炭化ホウ素とカーボンブラックの混合に特殊な機械は必要とせず、均一に混ざるよう注意すればどのような方法でもよい。

- カーボンブラックと炭化ホウ素の混合物の熱処理は、黒鉛性の容器に入れアルゴン等の不活性ガスを流した非酸化性雰囲気にて行うことが好ましい。熱処理温度は、2500℃以上が必要である。この温度以下では、黒鉛化が進ま
- 15 ず、本発明による単位格子の面間隔（ C_0 値）が0.680nm未満、更には0.6730nm以下の黒鉛質の微細炭素粉は得られない。

- 黒鉛化のための熱処理炉は、炭素粉粒体を発熱に利用したいわゆるアチソン炉、あるいは高周波炉、固体黒鉛発熱体を用いた炉等、所望の温度で非酸化性雰囲気にて処理できるものが使用可能である。非酸化性雰囲気は、被黒
- 20 鉛化物をカーボン粉中に埋めるか、もしくは炉内を窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気に置換することによって得ることが出来る。

加熱は、全体の被加熱物が所定温度に達した後は、特に一定時間保持する必要はない。その後、同じ様に非酸化性雰囲気にて放冷し、軽く攪拌することにより解砕する。

- 25 なお、ホウ素の原料として炭化ホウ素に代えて一般に入手し易いホウ酸を混合し熱処理したものでは、黒鉛化による C_0 値低下が充分に見られず、 C_0

値を0.680nm未満にするのは難しい。

本発明の上記方法により通常は難黒鉛化性と言われ黒鉛化しにくいカーボンブラックを黒鉛化することができる。

5 本発明による微細炭素粉は、炭素の黒鉛化度を示す指数として一般に用いられているX線測定によるC₀結晶子面間隔値（ d_{002} の2倍値）が、通常のサブミクロン炭素の粉末では見られない低い値である、0.680nm未満、更には0.6730nm以下まで黒鉛化が進んでいることが確認されている。

10 本発明の微細炭素粉は、その原料としてのカーボンブラックの一次粒子径約数nm～100nmの炭素が一部凝集したものであることから、黒鉛化後もこの一次粒子径のものがそのまま凝集されたものである。

凝集粒は、熱処理後の解砕が行われても、その平均粒径、分布は熱処理前とほとんど変わらないと考えられる。

15 一次粒径は、透過電子顕微鏡（TEM）観察により直接計測することもできる。しかし、ほぼカーボンブラックの製造規格により粒径分布が決まっている。本発明では一次粒径100nm以下のものが好適に使用され、黒鉛化されたものもこの範囲にある。N₂吸着比表面積（BET）は黒鉛化することによって小さくなるが、本発明では50～400m²/gのものが好適に使用される。

20 凝集粒の粒径については、一次粒が枝分かれた凝集形態を示しているの
で、正確に測定はできないが、本発明のものでは、例えば遠心沈降法による測定では平均粒径で1μm未満のサブミクロン粒子であると考えられる。

本発明による微細炭素粉は、炭化ホウ素と共に熱処理し黒鉛化することにより通常の未熱処理品、あるいは炭化ホウ素を添加しない熱処理のみのものに比較して黒鉛化が進むと共に導電性が向上する。

25 ここで導電性（体積比抵抗）は以下のような方法により測定される。

試料の微粉末を図1のような樹脂性の容器に詰め上方及び下方から圧縮口

ッドにより加圧し、一定圧のもとで電流を流し、その粉末途中に設置された電圧測定端子間の電圧を読み、容器断面積、電圧端子間距離から比抵抗値を計算する。なお、この比抵抗値は加圧条件により変化し、低加圧の時は高抵抗を示す。加圧を増すに従いある加圧値以上では、加圧条件にかかわらずほぼ一定値となる。本発明では、一般的な電池の電極にかかる圧力として 2 MPa の時の、体積比抵抗値を比較の対象とした。

本発明で使用した体積比抵抗の測定セルは、図 1 に示すように被測定粉体に電流を流すための銅板製の電流端子 3 を備えた平面積 (1 cm × 4 cm) の深さが 10 cm の樹脂製セル 4 であり、途中に電圧測定用端子 1 を設けている。これに、粉体の押し込みのための圧縮ロッド 2 を組合せる。セルに一定量の粉体 (被測定試料) 5 を入れ、上部から圧縮ロッド 2 に圧力をかけ粉体を圧縮していく。

そして、圧力を測定しながら、順次電流 0.1 A を流し、2 MPa の時点で容器底部から差し込まれた 2 つの電圧測定用端子 1 の 2.0 cm 間の電圧 (E) V を読み、以下の式から抵抗値 (R) ($\Omega \cdot \text{cm}$) を計算する。

$$R (\Omega \cdot \text{cm}) = (E / 0.1) \times D (\text{cm}^2) / 2 (\text{cm})$$

ここで、D は粉体の電流方向の断面積 (深さ × 幅) = 10 d である。

本発明による微細炭素粉は、2 MPa の加圧条件にて上記測定方法により、体積比抵抗が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下を示す。導電性の向上の面から、炭化ホウ素と共に熱処理を行い、ホウ素量で 0.001 ~ 5 質量%、特に 0.1 ~ 5 質量% のホウ素を含有するものが好ましい。

これを固体高分子型燃料電池の電極用触媒として使用するには、粉状の白金または白金合金とこの微細炭素粉を混合したものを主原料とし電極を構成すればよい。

固体高分子型燃料電池の単セルの一例の断面構造を図 2 に示す。中央に適度な水分を含むイオン交換膜 14 とそれを挟んでアノード触媒層 13 とカソ

ード触媒層 15 とが電極を構成する。アノード触媒層 13、カソード触媒層 15 は通常いずれも、白金あるいは白金合金を担持したカーボン粉末をペースト状にしてシートに塗布したものが用いられるようになっている。このカーボン粉末に本発明の炭素粉が適用できる。

- 5 アノード触媒層 13、カソード触媒層 15 各々の外側には、反応時に発生する水およびガスを通過させるための導電性の多孔質アノードガス拡散シート 12、多孔質カソードガス拡散シート 16 が設置され、最も外側にカーボン製の溝付セパレータ板 11 にて反応ガス流路が設けられ単セルが構成される。この単セルを多数積層して電池が構成される。

- 10 本発明の炭素粉をこの触媒の原料として用いることにより、従来の市販のカーボンブラックを原料として用いた場合に比べて導電性と共に化学安定性、発電効率（単位体積あたりの発電量）が向上し、カーボンブラックの表面官能基が減少し、熱分解開始温度が向上するなどして耐久性の向上も見られる。

- 15 次に炭素粉に繊維状炭素を混合してなる触媒担持用導電性炭素複合粉、その炭素複合粉を使用した固体高分子型燃料電池用触媒、その触媒を用いた固体高分子型燃料電池セル及び電池に係る第 2 群の本発明について説明する。

炭素粉と炭素繊維との複合粉を燃料電池用触媒担体等の集電体、特に固体高分子型燃料電池の触媒層の担体に使用したとき、長時間使用時の耐久性が改善され、より大きな最高出力が得られる。

- 20 本発明の複合粉に使用される炭素粉は、先の黒鉛化微細炭素粉に係る第 1 群の発明で説明したものと同じく、通常平均一次粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の市販の炭素粉、特にカーボンブラックである。その種類は製法上から、芳香族炭化水素油を不完全燃焼させたオイルファーネスブラック、アセチレンを原料にして完全燃焼法で得られるアセチレンブラック、天然ガスを原料にして完全
25 燃焼法で得られるサーマルブラック、天然ガスを原料にして不完全燃焼法で得られるチャンネルブラック等が使用できる。

特に、ハイストラクチャー状態のものが得られることからオイルファーネスブラック、アセチレンブラックを用いることが好ましい。

これらの中でも、前記第1群の発明に係る結晶性にすぐれた黒鉛化した微細炭素粉が好ましい。

- 5 本発明に使用される繊維状炭素は、PAN系のもの、ピッチ系のもの、気相法によるもの、ナノチューブと称するナノメートルほどの径のものはすべて使用可能であるが、適度な弾性を持つことから、熱処理して電気伝導性を高めた気相成長炭素繊維が好適である。

- 10 気相成長炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber : 以下、VGCFと略すことがある。) は、炭化水素等のガスを金属系触媒の存在下で気相熱分解することによって製造されるものである。

- 例えば、ベンゼン等の有機化合物を原料とし、フェロセン等の有機遷移金属化合物を金属系触媒として用い、これらをキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し、基板上に生成させる方法 (特開昭60-27700号公報)、浮遊
15 状態でVGCFを生成させる方法 (特開昭60-54998号公報 (米国特許第4572813号))、あるいは反応炉壁に成長させる方法 (日本特許第2778434号) 等が知られている。

- また、特公平3-64606号公報 (W086/03455号) では、予めアルミナ、炭素等の耐火性支持体に担持された金属含有粒子を炭素含有化合物と高温にて接
20 触させ70 nm以下のVGCFを得ている。

これら上記の方法により製造されるVGCFは、いずれも本発明に使用することができる。

- 本発明の複合炭素粉を構成するVGCFは、繊維径が20～300 nm、繊維長が100 μm未満であるものが使用に適する。これを炭素粉 (カーボン
25 ンブラック) に対して1～7質量%、好ましくは、2～6質量%混合する。

ここで、VGCFの径が20 nm未満のものは、工業的に量産が難しいた

め実用的でなく、また微細なことによるハンドリングの面倒さの割りに効果が出ない。一方、径が300nmを超えるとカーボンブラックの粒径・形状に対して繊維のからまりが十分でなく、添加による導電性の効果が得られ難い。

- 5 繊維長が100μmより長いとカーボンブラックとの均一なブレンドが難しいため、結果として複合粉としての効果が得られ難い。

気相成長炭素繊維は、分枝状の構造をとるものが多い。この場合は、分枝の分岐点から先端あるいは次の分岐点までの長さを繊維長とみなす。

- VGCFの添加量は、1質量%未満では添加効果が得られ難く、7質量%
10 を超えると白金触媒を表面に担持するべきカーボンブラックの比率が減るため、結果として電池特性が低下してしまう。

ピッチ系炭素繊維やPAN系炭素繊維は、繊維長が100μmより長く、そのままではカーボンブラックとの均一なブレンドがしにくいこと、また導電性付与効果が小さいことも考慮するとVGCFを使用することが好ましい。

- 15 本発明では、カーボンブラックは、2500℃以上の温度で熱処理することが好ましい。更にホウ素を0.001～5質量%、好ましくは0.1～5質量%、さらに好ましくは0.5～5質量%含むよう、カーボンブラックと例えば炭化ホウ素、酸化ホウ素、窒化ホウ素等のホウ素化合物、特に炭化ホウ素と混合した状態
20 で、非酸化性雰囲気にて2500℃以上に熱処理を行ったものがより好ましい。

- カーボンブラックを2500℃以上に熱処理すると、導電性が良くなるばかりでなく、化学安定性、熱伝導性等の特性も向上し、燃料電池の触媒担体として使用したとき、発電効率（単位体積当たりの発電量）が向上し、耐久性（初期の最高出力に対する1000時間以上の連続使用後の最高出力の割合）の
25 向上も見られる。

特に2500℃以上の熱処理により結晶化度を上げたものは、これら電池特性

の向上が顕著である。その意味で、黒鉛化結晶化度を上げる手段として本発明では、ホウ素化合物の添加により結晶化度を向上させている。

ホウ素化合物とカーボンブラックの混合では特殊な機械を必要とせず、均一に混ざるように注意すればどのような方法でもよい。

- 5 また、熱処理炉は、アチソン炉、高周波炉、黒鉛発熱体を用いた炉等、所望の温度で処理できる炉であればいかなる炉も使用可能である。

加熱時の非還元性雰囲気は、アチソン炉では、被加熱物をカーボン粉中に埋めることにより得られ、他の炉の場合は、必要に応じて窒素、アルゴン等の不活性ガスで雰囲気を置換することで達成できる。

- 10 熱処理時間は、全体の被加熱物が所定温度に達する時間が採ればよい。

V G C F は、通常、生成後1000℃近辺で焼成されたものが使用される。しかし、カーボンブラックと同様の方法で熱処理したもの、特にホウ素化合物と混合し熱処理したものを使用することによりV G C F の導電性が向上し、電池とした時の触媒としての電池特性（発電効率、耐久性）の向上に寄与す

- 15 る。

なお、ここで用いられるホウ素化合物は、熱処理後、所望のホウ素含有量を得られるものであれば使用可能であるが、安定入手、作業性等の面から無機化合物が好ましく、特に炭化ホウ素が好ましい。

- 20 なお、ホウ素化合物の熱処理前の添加量は、熱処理条件によりホウ素が揮散してしまう可能性があるので、目標含有量より多くしておく必要がある。

ホウ素換算値で0.01～10質量%の範囲が添加量として適当である。

- これらのカーボンブラック中に前述のV G C F を1～7質量%均一に混合したものを触媒担体用粉として触媒層に使用することにより電池特性が大きく向上する。混合は、スクリーフィーダ、サイクルフィーダ等の連続式の
25 混合機、ミキシングロール、ババリーミキサー等のバッチ式の混合機等を使用して行われる。

なお、共に熱処理前のカーボンブラックとV G C Fとを事前に混合して熱処理することも可能である。また、その時前述のホウ素化合物を事前に添加しておいて熱処理することも可能である。これらの熱処理法によっても同様の効果が得られる。

- 5 次に、この複合粉末に白金または白金合金を担持する方法としては、例えば塩化白金酸 6 水和物を溶解させたエタノール溶液に、その複合粉を添加混合してホットプレート上で攪拌しながら蒸発乾固させ、白金化合物担持粉を得る。さらにこの白金化合物担持粉をヒドラジン 1 水和物溶液に加え攪拌し、イオン交換水で洗浄後乾燥することにより金属白金担持粉を得る等の方法がある。
- 10 ある。

この白金担持粉とイオン交換樹脂、または白金担持粉とイオン交換樹脂と撥水性樹脂に蒸留水、または溶剤等を添加し、ボールミル等で十分に攪拌することによりペースト状とする。これをカーボンペーパー上に塗り、溶剤が十分に揮散する温度で乾燥させたものを触媒層として用いることができる。

- 15 前記イオン交換樹脂としては、イオン交換基としてスルホン酸基やカルボン酸基等を有するパーフルオロカーボン樹脂等が用いられ、撥水性樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン等が用いられる。

発明を実施するための最良の形態

- 20 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明は下記の例に限定されるものではない。

実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 ～ 9

- 原料のカーボンブラックとして、ファーネスブラック（昭和キャボット
25 製：商品名 N 3 3 0、N 1 1 0。キャボット製：商品名 バルカン X C -
7 2、ブラックパール 2000。ライオン製：商品名 ケッチェンブラック E C

ー 6 0 0 J D.) 及びアセチレンブラック (電気化学工業製: 商品名 デンカブラック。) の何れも粒状タイプ (凝集タイプ) を使用した。

上記各種カーボンブラックに、事前に粉砕した平均粒径約 $20\ \mu\text{m}$ の炭化
5 ホウ素粉末を表 1 に示す所定量添加し、ホソカワミクロン (株) 製ラボミキ
サーを用いて乾式で混合した。これを実施例 1 ~ 7 用の試料とした。

比較の意味で、炭化ホウ素粉末を添加しないもの (比較例 2、5、8)、
ホウ酸とカーボンブラックを 70°C の温水で混合してスラリーを作製し、その
後 130°C で乾燥して重量測定を行いホウ酸添加量を求めたもの (比較例 3、
10 4、6、7) を準備し比較試料とした。

熱処理は、試料を黒鉛の箱に入れアチソン炉中に埋めこみ所定温度で 5 分
間保持した。比較例 1 では、所定温度 (熱処理温度) を 2500°C 以下 (2180°C)
とした。表 1 に実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 8 の実験条件を示す。

表 1

	原料カーボン ブラック	熱処理温度 ℃	炭化ホウ素添加量 (杓素量換算質量%)	ホウ酸添加量 (杓素量換算質量%)
実施例 1	N330	2830	0.5	0
実施例 2	パールン XC - 72	2780	3.0	0
実施例 3	N110	2910	7.0	0
実施例 4	N330	3020	4.0	0
実施例 5	EC-600JD	2990	4.0	0
実施例 6	デソカブラック	2650	4.0	0
実施例 7	ブラックパール 2000	2720	4.0	0
比較例 1	N330	2180	7.0	0
比較例 2	パールン XC-72	2970	0	0
比較例 3	N110	2690	0	6.3
比較例 4	N330	3010	0	5.7
比較例 5	EC-600JD	3010	0	0
比較例 6	EC-600JD	3000	0	4.3
比較例 7	デソカブラック	2890	0	4.8
比較例 8	ブラックパール 2000	2880	0	0

熱処理後は、常温まで非酸化性雰囲気中で冷却し、前述のラボミキサーで
5 解砕した。

その後、X線回折により C_0 値を測定すると共に、前記の測定セルにより、
2 MPaでの電圧降下から体積比抵抗値を計算した。また、この時の炭素粉
中のホウ素（B）も試料を前処理してICP発光分光分析（Inductively
Coupled Plasma emission Spectroscopy）で測定した。

10 その結果を表2に示す。なお、参考として原料として使用した市販品の6
種類のカーボンブラックについての測定データも合わせて示す。

表 2

	B含有量 質量%	C ₀ 値 (nm)	圧密抵抗 (mΩ・cm)
実施例 1	0.3	0.6719	72
実施例 2	1.9	0.6719	60
実施例 3	4.3	0.6715	74
実施例 4	2.0	0.6710	52
実施例 5	2.1	0.6711	37
実施例 6	3.0	0.6719	50
実施例 7	2.2	0.6771	82
比較例 1	6.9	0.6890	176
比較例 2	—	0.6875	120
比較例 3	1.5	0.6823	138
比較例 4	1.4	0.6805	117
比較例 5	—	0.6861	87
比較例 6	0.9	0.6807	72
比較例 7	1.2	0.6819	122
比較例 8	—	0.6850	121
N110	—	測定不能 (ビーク無)	221
N330	—	測定不能 (ビーク無)	238
バルカン XC-72	—	測定不能 (ビーク無)	158
EC600JD	—	測定不能 (ビーク無)	119
デノカブラック	—	0.6980	144
ブラックパール 2000	—	測定不能 (ビーク無)	122

- 5 次にデノカブラックを使用してホウ素（B）入り熱処理品サンプル（実施例 6）とホウ素（B）無添加未熱処理品の通常市販品（粒状品）サンプル（比較例 9 用試料とする）を解砕して触媒担持用に使用し固体高分子型燃料電池の単セル評価を行った。

- 10 上記 2 サンプルを用いて以下のようにして触媒層を形成し、図 2 に示す構成の固体高分子型燃料電池の単セルを作成し、電池特性の評価を行った。

白金を 30 質量%担持したカーボンブラックサンプル粉末 1.5 g とフッ素

系イオン交換樹脂（商品名：ナフィオン、デュポン社製）の5質量％溶液の濃縮液10gと蒸留水5gをボールミルにて30分間混合してペーストを得た。このペーストを30質量％の撥水性樹脂ポリテトラフルオロエチレンで処理したカーボンシート（昭和電工製、商品名：SCTシート）からなるガス拡散層へ塗布した後、60℃で10分間乾燥し、130℃、200N/cm²で1分間加熱して、白金を1mg/cm²担持した触媒層を形成したガス拡散電極を作製した。

上記電極（アノード触媒層13／多孔質アノードガス拡散シート12、カソード触媒層15／多孔質カソードガス拡散シート16）、及び縦250mm×250mm×厚み8mmの溝付セパレータ板11、イオン交換膜（デュポン社製。商品名：ナフィオン）14を図2のように挟んで対向させて固体高分子型燃料電池の単セルを構成した。

この単セルで燃料ガスを水素、酸化ガスを空気として、10N/cm²の加圧で運転したときの最高出力値から固体高分子型燃料電池の電池特性を評価した。

また、耐久性の評価として、出力0.3W/cm²で4000時間連続運転したときの出力の保持率（運転開始時の出力に対する4000時間運転時の出力の割合）をみた。

カーボンブラックとホウ素（B）含有量及びそれを使用した触媒を使用した単セルの電池特性（最高出力、保持率）の結果を表3に示す。

表 3

使用カーボンブラック製造条件			単セルの特性	
使用サンプル 粉末	B添加量 質量%	熱処理条件 ℃	最高出力 W/cm ²	耐久性 %
実施例 6	4.0	2650	0.31	84
比較例 9	0	なし	0.13	75

表 1～3 から本発明によりこれまでに無かった黒鉛化の進んだサブミクロ
 5 ンの炭素粉が得られ、黒鉛結晶化による化学的安定性、導電性の向上による
 電池用材料として有効であり、これを固体高分子型燃料電池の触媒として使
 用したものは、従来より発電特性、耐久性が向上することが明らかである。

実施例 8～19 及び比較例 10～12

10 カーボンブラックとして、以下の粉末サンプルを準備した。

(1) 未熱処理品

電気化学工業 (株) 製アセチレンブラック (商品名: デンカブラック (粒
 状タイプ)) (以下、KCBと略記する。) をそのままサンプルとした。

(2) 黒鉛化熱処理品

15 昭和キャボット (株) 製ファーンズブラック (商品名: ショウブラック
 (粒状タイプ)) を黒鉛製ルツボに詰めてアチソン炉により 10 日間をかけ
 て、2500℃、2700℃の各温度で焼き上げて、処理温度の異なるサンプルを準
 備した。以下この熱処理カーボンブラックをGrCBと略記する。

(3) ホウ素含有黒鉛化熱処理品

20 昭和キャボット (株) 製ファーンズブラックと、事前に粉碎した電気化学
 工業 (株) 製炭化ホウ素粉とを混合した後、黒鉛製ルツボに詰めて、アチソ
 ン炉により 2500℃、2700℃の各温度で焼き上げて、処理温度の異なるサンプ
 ルを準備した。また熱処理後のサンプルについてホウ素含有量を化学分析に
 て確認した。以下、ホウ素を含有する熱処理カーボンブラックをB-GrC

Bと略記する。

また、気相成長炭素繊維として昭和電工（株）製気相成長炭素繊維（商品名：VGCF）で径が概ね30 nm、50 nm、100 nm、200 nm、300 nmのものを5点準備した。

- 5 これらを走査型電子顕微鏡（SEM）観察した結果、繊維長は全て100 μ m未満であり、また全てのサンプルが分枝構造形態を示していた。

これらを表4に示すような条件にて、単独で非酸化性雰囲気中で焼成したもの（VGCF1～VGCF6）、前記（3）のホウ素含有黒鉛化熱処理品と同様に黒鉛化熱処理をしたもの、または前述の電気化学工業（株）製の炭化

- 10 ホウ素を粉碎しスクリーフイーダーにて混合し熱処理をしたもの（B-VGCF1～B-VGCF6）の各種気相成長炭素繊維サンプルを調製した。

表 4

サンプルNo	熱処理温度 ($^{\circ}$ C)	繊維径 (nm)	ホウ素含有量 (質量%)
VGCF1	1200	300	0
VGCF2	1200	200	0
VGCF3	1200	30	0
VGCF4	2800	300	0
VGCF5	2800	200	0
VGCF6	2800	50	0
B-VGCF1	2500	200	0.5
B-VGCF2	2500	200	3
B-VGCF3	2500	200	7
B-VGCF4	2700	300	5
B-VGCF5	2700	200	0.5
B-VGCF6	2700	100	3

15

上記サンプルを用いて以下のようにして触媒層を形成し、図2に示すよう

な固体高分子型燃料電池の単セルを作成し、電池特性の評価を行った。

白金を30質量%担持したカーボンブラックまたはカーボンブラックとVGCFまたはB-VGCFの複合粉末(表5参照)1.5gとフッ素系イオン交換樹脂(商品名:ナフィオン。デュポン社製)の5質量%溶液の濃縮液10gと蒸留水5gをボールミルにて30分間混合してペーストを得た。このペーストを30質量%の撥水性樹脂ポリテトラフルオロエチレンで処理したカーボンシート(昭和電工製、商品名:SCTシート)からなるガス拡散層へ塗布した後、60℃で10分間乾燥し、130℃、200N/cm²の圧をかけて1分間加熱して、白金を1mg/cm²に相当するように担持した触媒層を形成したガス拡散電極を作製した。

上記電極(アノード触媒層13/多孔質アノードガス拡散シート12、カソード触媒層15/多孔質カソードガス拡散シート16)、及び縦250mm×横250mm×厚み8mmの溝付セパレータ板11、イオン交換膜(デュポン社製。商品名:ナフィオン)14を図2のように挟んで対向させて固体高分子型燃料電池の単セルを構成した。

この単セルは燃料ガスとして水素と酸化ガス(空気)を通じ、10N/cm²の加圧下で運転し固体高分子型燃料電池の電池特性を評価した。

また、耐久性の評価として、出力0.3W/cm²で4000時間連続運転したときの出力の保持率(運転開始時の出力に対する4000時間運転時の出力の割合)を検討した。

カーボンブラックとVGCFの配合条件及びそれを使用した触媒を使用した単セルの電池特性(最高出力、保持率)の結果を表5に示す。

表 5

	複合粉の製造条件及び配合割合						単セルの特性	
	カーボンブラック			VGCF		配合割合		
	種 類	熱処理 温度 ℃	ホウ素 含有量 質量%	種類	ホウ素 含有量 質量%	VGCF 添加量 質量%	最高出力 W/cm ²	耐久 性能 %
実施例 8	KCB	—	—	VGCF1	—	5	0.43	9 3
実施例 9	KCB	—	—	VGCF4	—	5	0.45	9 5
実施例 10	KCB	—	—	B-VGCF1	0.5	3	0.42	9 8
実施例 11	KCB	—	—	B-VGCF4	5	3	0.46	9 7
実施例 12	GrCB	2500	—	VGCF3	—	7	0.45	9 3
実施例 13	GrCB	2700	—	VGCF4	—	7	0.49	9 6
実施例 14	GrCB	2500	—	B-VGCF2	3	4	0.50	9 7
実施例 15	GrCB	2700	—	B-VGCF5	0.5	4	0.49	9 8
実施例 16	B-GrCB	2500	3	VGCF1	—	2	0.51	9 3
実施例 17	B-GrCB	2700	0.5	VGCF5	—	2	0.47	9 8
実施例 18	B-GrCB	2500	5	B-VGCF3	7	1	0.49	9 7
実施例 19	B-GrCB	2700	7	B-VGCF6	3	1	0.48	9 8
比較例 10	KCB	—	—	—	—	—	0.11	7 3
比較例 11	GrCB	2700	—	—	—	—	0.28	8 1
比較例 12	B-GrCB	2700	7	—	—	—	0.32	8 5

- 5 表 4～5 から、従来、カーボンブラック単体で使用していた固体高分子型燃料電池用触媒担体に代えて、本発明による複合粉を担体として使用し白金または白金合金との混合物を主とする触媒層を電極に使用することにより発電効率が大幅にアップし、また数1000時間の長時間耐久性能も向上することが明らかである。

請求の範囲

1. 一次粒径 100 nm 以下で X 線結晶子面間隔 C_0 が 0.680 nm 未満の炭素粉。
- 5
2. 一次粒径 100 nm 以下で X 線結晶子面間隔 C_0 が 0.6730 nm 以下である請求の範囲 1 に記載の炭素粉。
3. 炭素粉がカーボンブラックである請求の範囲 1 または 2 に記載の炭素粉。
- 10
4. 圧力 2 MPa の加圧状態のときに $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積比抵抗を示す請求の範囲 1 乃至 3 のいずれかひとつに記載の炭素粉。
5. ホウ素含有量が 0.001～5 質量%である請求の範囲 1 乃至 4 のいずれか
- 15
- ひとつに記載の炭素粉。
6. ホウ素含有量が 0.1～5 質量%である請求の範囲 5 に記載の炭素粉。
7. カーボンブラックに炭化ホウ素 (B_4C) をホウ素量で 0.01～7 質量%
- 20
- 添加し、非酸化性雰囲気中で 2500℃ 以上で熱処理することを特徴とする請求の範囲 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉の製造方法。
8. 炭化ホウ素 (B_4C) をホウ素量で 0.5～7 質量%添加する請求の範囲 7
- 記載の炭素粉の製造方法。
- 25
9. カーボンブラックが、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック、

サーマルブラック、チャンネルブラックからなる群から選ばれた少なくとも一種である請求の範囲 7 または 8 に記載の炭素粉の製造方法。

10 1 0. 請求の範囲 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉に繊維状炭素を
5 混合したことを特徴とする触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 1. 繊維状炭素が、気相成長炭素繊維である請求の範囲 1 0 記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

10 1 2. 炭素粉に気相成長炭素繊維を 1 ～ 7 質量% 混合してなる請求の範囲 1
1 記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 3. 炭素粉が、2500℃以上の温度で熱処理されたものである請求の範囲 1
0 乃至 1 2 のいずれかひとつに記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

15

1 4. 気相成長炭素繊維が、2500℃以上の温度で黒鉛化处理されたものであり、該繊維中のホウ素含有量が 0.001 ～ 5 質量% である請求の範囲 1 1 乃至 1 3 のいずれかひとつに記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

20 1 5. 気相成長炭素繊維中のホウ素含有量が 0.1 ～ 5 質量% である請求の範囲 1 4 に記載の触媒担持用導電性炭素複合粉。

1 6. 白金または白金合金と触媒担持用として請求の範囲 1 乃至 6 のいずれかひとつに記載の炭素粉を主原料として用いた固体高分子型燃料電池用触媒。

25

1 7. 白金または白金合金と触媒担持用として請求の範囲 1 0 乃至 1 5 のい

ずれかひとつに記載の炭素複合粉を主原料として用いた固体高分子型燃料電池用触媒。

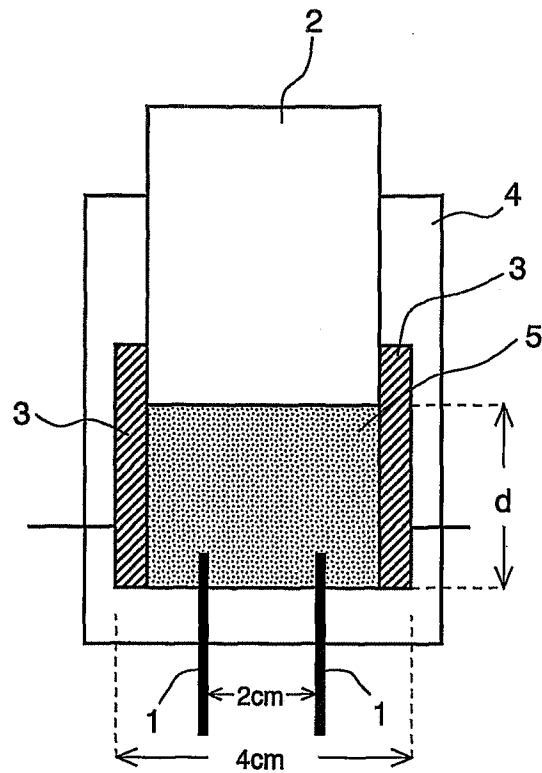
18. 請求の範囲16または17に記載の触媒をアノード触媒層及び／またはカソード触媒層として使用した固体高分子型燃料電池セル。

19. 請求の範囲18に記載の固体高分子型燃料電池セルを少なくとも2つ以上積層させた固体高分子型燃料電池。

20. 請求の範囲16または17に記載の触媒をアノード及び／またはカソード電極に用いた固体高分子型燃料電池。

図 1

(A)



(B)

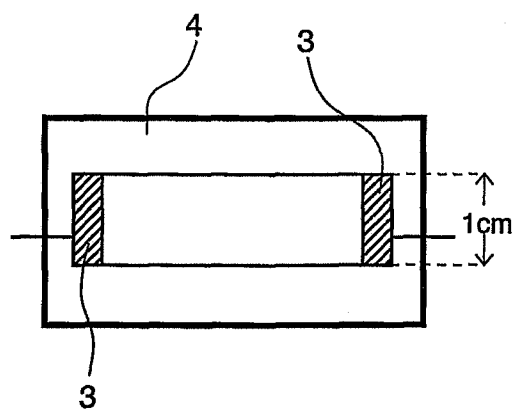
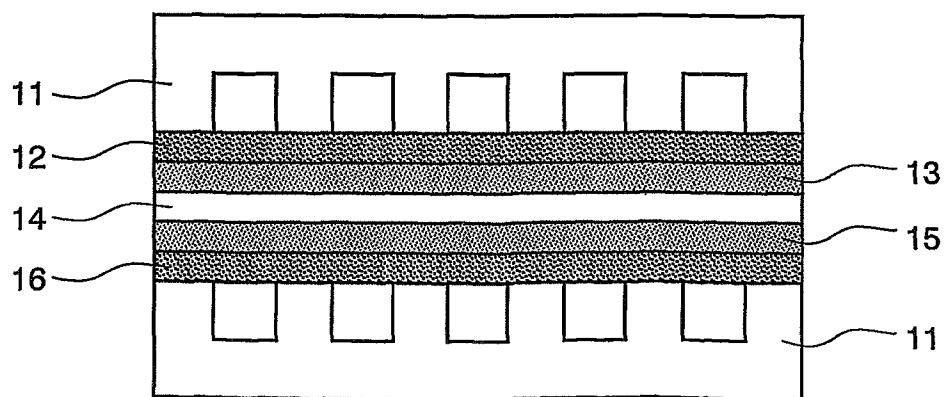


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B31/04, H01M4/96, H01M4/92, C09C1/48, C09C1/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B31/04, C01B31/02, H01M4/96, H01M4/92, C09C1/48, C09C1/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	EP 86884 A2 (Electric Power Research Institute, Inc.), 31 August, 1983 (31.08.83), Full text & JP 58-145609 A Full text	1,3-6 10-13,16-20 2,7-9,14,15
PX	JP 2000-273351 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Full text (Family: none)	1-9,16-20
X Y	JP 61-109258 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 27 May, 1986 (27.05.86), Full text (Family: none)	1-4,16-20 10-13
X Y	JP 4-77307 A (Mitsubishi Kasei Corporation), 11 March, 1992 (11.03.92), Full text (Family: none)	1-4 10-13,16-20
X Y	JP 7-206416 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 08 August, 1995 (08.08.95), Full text (Family: none)	1-4 10-13,16-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 August, 2001 (28.08.01)Date of mailing of the international search report
04 September, 2001 (04.09.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04557

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 62-246813 A (Agency of Industrial Science and Technology), 28 October, 1987 (28.10.87), Full text (Family: none)	1-6 10-13,16-20
X Y	JP 60-152569 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 10 August, 1985 (10.08.85), Full text (Family: none)	1-4 10-13,16-20
Y	US 4028274 A (United Technologies Corporation), 07 June, 1977 (07.06.77), Full text & JP 52-146793 A Full text & DE 2719659 A & FR 2353333 A & GB 1555876 A & IL 52025 A & CA 1085371 A	16-20
Y	US 5871552 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.), 16 February, 1999 (16.02.99), column 1, lines 5 to 6; column 2, lines 43 to 54 & JP 9-223503 A Par. Nos. [0001], [0010]	16-20
Y	EP 100548 A2 (Asahi Glass Company Ltd.), 15 February, 1984 (15.02.84), page 6, lines 6 to 26 & JP 59-25179 A page 3, lower left column, lines 8 to 20 & US 4551220 A	10-13
Y	JP 62-287571 A (Denki Kagaku Kogyo K. K.), 14 December, 1987 (14.12.87), Claims (Family: none)	10-13
Y	JP 61-119716 A (Showa Denko K.K.), 06 June, 1986 (06.06.86), Full text (Family: none)	10-13
A	JP 5-144441 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 11 June, 1993 (11.06.93), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 7-105955 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 21 April, 1995 (21.04.95), Full text (Family: none)	1-20
A	JP 8-287922 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 01 November, 1996 (01.11.96), Full text (Family: none)	1-20
A	Carbon Black Kyoukai ed., Carbon Black Binran, 2 nd edition, Kabushiki Kaisha Tosho Shuppan, 25 May, 1972 (25.05.72), pages 164 to 165, Chapter 1·4·2; table 1·1	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C01B31/04、H01M4/96、H01M4/92、 C09C1/48、C09C1/56		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C01B31/04、C01B31/02、H01M4/96、H01M4/92、 C09C1/48、C09C1/56		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAS ONLINE, WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	EP 86884 A2(ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE, INC) 31. 8月. 1983 (31. 08. 83) 全文 & JP 58-145609 A 全文	1, 3-6 10-13, 16-20 2, 7-9, 14, 15
PX	JP 2000-273351 A(大阪瓦斯株式会社) 3. 10月. 2000 (03. 10. 00) 全 文 (ファミリーなし)	1-9, 16-20
X Y	JP 61-109258 A(富士電機株式会社) 27. 5月. 1986 (27. 05. 86) 全文 (ファミリーなし)	1-4, 16-20 10-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28. 08. 01	国際調査報告の発送日 04. 09. 01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋美佐子	4G 9439 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 4-77307 A(三菱化成株式会社)11.3月.1992 (11.03.92) 全文 (ファミリーなし)	1-4 10-13, 16-20
X Y	JP 7-206416 A(東海カーボン株式会社)8.8月.1995 (08.08.95) 全文 (ファミリーなし)	1-4 10-13, 16-20
X Y	JP 62-246813 A(工業技術院長)28.10月.1987 (28.10.87) 全文 (ファミリーなし)	1-6, 10-13, 16-20
X Y	JP 60-152569 A(三菱油化株式会社)10.8月.1985 (10.08.85) 全文 (ファミリーなし)	1-4 10-13, 16-20
Y	US 4028274 A(UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION)7.6月.1977 (07.06.77) 全文 & JP 52-146793 A 全文 & DE 2719659 A & FR 2353333 A & GB 1555876 A & IL 52025 A & CA 1085371 A	16-20
Y	US 5871552 A(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.)16.2月.1999 (16.02.99) 第1欄第5-6行, 第2欄第43行-第54行 & JP 9-22350 3 A 【0001】 , 【0010】	16-20
Y	EP 100548 A2(ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 15.2月.1984 (15.02.84) 第6頁第6行-第26行 & JP 59-25179 A 第3頁左下欄第 8行-第20行 & US 4551220 A	10-13
Y	JP 62-287571 A(電気化学工業株式会社)14.12月.1987 (14.12.87) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-13
Y	JP 61-119716 A(昭和電工株式会社)6.6月.1986 (06.06.86) 全文 (ファミリーなし)	10-13
A	JP 5-144441 A(新神戸電機株式会社)11.6月.1993 (11.06.93) 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 7-105955 A(三菱レイヨン株式会社)21.4月.1995 (21.04.95) 全 文 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 8-287922 A(富士電気株式会社)1.11月.1996 (01.11.96) 全文 (ファミリーなし)	1-20
A	カーボンブラック協会編, カーボンブラック便覧, 2版, 株式会社図 書出版社, 25.5月.1972(25.05.72)P.164-165 1・4・2節、表1・1	1-20